





Method of tanning hides and retanning chrome-tanned leather.**Publication number:** EP0429830**Publication date:** 1991-06-05**Inventor:** SCHAFFER ORTWIN DR (DE); STORK KARL DR (DE);
REUTHER WOLFGANG DR (DE); WEISER JUERGEN
DR (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** C08G16/02; C14C3/18; C14C3/28; C08G16/00;
C14C3/00; (IPC1-7): C14C3/18; C14C3/28**- European:** C08G16/02; C14C3/18; C14C3/28**Application number:** EP19900119881 19901017**Priority number(s):** DE19893935879 19891027**Also published as:** EP0429830 (A3) DE3935879 (A1) EP0429830 (B1)**Cited documents:** EP0301406 FR2262056[Report a data error here](#)**Abstract of EP0429830**

Solo tanning of pelts and retanning of chrome-tanned leather by using a water-soluble condensation product of A) 1 mol of melamine, dicyandiamide, urea or thiourea or a mixture thereof, B) 0.5 to 12 mol of glyoxylic acid or of an aliphatic dialdehyde having up to 6 carbon atoms or of a mixture thereof, C) 0 to 3 mol of a cocondensable compound having at least one phenolic hydroxyl group or at least one alcoholic hydroxyl group, and D) 0 to 3 mol of a cocondensable compound having an amide or amine group, or the alkali metal or ammonium salts of these condensation products.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 39 35 879 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 39 35 879.8
⑳ Anmeldetag: 27. 10. 89
㉑ Offenlegungstag: 2. 5. 91

⑤ Int. Cl.⁴:
C 08 G 12/00
C 14 C 3/18
C 14 C 3/28
// C 08 G 12/10, 12/12,
12/16, 12/38, 12/08,
C 14 C 3/06

DE 39 35 879 A 1

⑦ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:
Schaffer, Ortwin, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Stork,
Karl, Dr., 6719 Carlsberg, DE; Reuther, Wolfgang,
Dr., 6900 Heidelberg, DE; Weiser, Juergen, Dr., 6905
Schriesheim, DE

⑤ Verfahren zum Alleingerben von Blößen und zum Nachgerben von Chromleder

Alleingerben von Blößen und Nachgerben von Chromleder, indem man hierzu ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus

A) 1 Mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

B) 0,5 bis 12 Mol Glyoxylsäure oder eines aliphatischen Dialdehyds mit bis zu 6 C-Atomen oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

C) 0 bis 3 Mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und

D) 0 bis 3 Mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte verwendet.

DE 39 35 879 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Alleingerben von Blößen und zum Nachgerben von Chromleder sowie neue wasserlösliche Kondensationsprodukte und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Unter den Gerbverfahren spielt die Chromgerbung heute immer noch eine dominierende Rolle. Aber mit chromhaltigen Gerbmitteln allein kann man nicht Leder für alle Verwendungszwecke herstellen. Deshalb wird meist eine Kombinationsgerbung durchgeführt, wobei zuerst mit Chromgerbstoffen wie Chrom(III)-Salzen die Hauptgerbung und danach beispielsweise mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen eine Nachgerbung erfolgt. Auch werden vegetabile und synthetische Gerbstoffe zur Alleingerbung ohne chromhaltige Gerbmittel eingesetzt.

Die Verwendung solcher vegetabler und synthetischer Gerbstoffe führt jedoch in der Regel zu einer Reihe von Nachteilen, beispielsweise zu geringer Lichtechtheit und zu geringer Wärmeresistenz des Leders, Anfärben des Leders durch die Eigenfarbe des Gerbstoffs oder keiner ausreichenden Alleingerbwirkung dieser Mittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Gerbmittel mit verbesserter Alleingerbwirkung bereitzustellen, so daß auf die Mitverwendung von chromhaltigen Gerbmitteln verzichtet werden kann, oder zumindest mit diesen Mitteln zu bewirken, daß in Kombination mit Chromgerbstoffen die Aufhebung der oben beschriebenen Mängel des Standes der Technik erreicht wird.

Aus der EP-A 3 01 406 sind Kondensationsprodukte von Melamin mit Glyoxal und/oder Glyoxylsäure bekannt, die Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxylgruppe oder Stickstoffverbindungen miteinkondensiert enthalten können. Diese Kondensationsprodukte werden als Gerbereihilfsmittel für ein chromfreies Gerbverfahren aber immer in Verbindung mit aluminium-, titan- oder zirkonhaltigen Gerbstoffen empfohlen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Alleingerben von Leder und zum Nachgerben von Chromleder gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierzu ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus

- A) 1 mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- B) 0,5 bis 12 mol Glyoxylsäure oder eines aliphatischen Dialdehyds mit bis zu 6 C-Atomen oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- C) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und
- D) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung

oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte verwendet.

Als Komponente A setzt man bevorzugt Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff allein oder eine Mischung aus 50 bis 95 mol-% Melamin und 5 bis 50 mol-% Dicyandiamid ein. Man kann aber auch Mischungen aus Melamin und Harnstoff, Melamin und Thioharnstoff, Dicyandiamid und Harnstoff, Dicyandiamid und Thioharnstoff und Harnstoff und Thioharnstoff sowie eine Mischung aus drei oder vier der genannten Verbindungen verwenden.

Als Komponente B dienen Glyoxalsäure oder ein aliphatischer Dialdehyd mit bis zu 6 C-Atomen wie beispielsweise Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd oder Adipindialdehyd. Besonders bevorzugt werden Glyoxylsäure, Glyoxal und Glutardialdehyd allein und Mischungen aus Glyoxylsäure und Glyoxal sowie aus Glyoxylsäure und Glutardialdehyd, wobei die beiden Bestandteile in diesen Mischungen mit einem Anteil von jeweils 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 20 bis 80 mol-%, enthalten sind.

Die Summe aller Komponenten B liegt zwischen 0,5 und 12 mol, vorzugsweise 2 und 7 mol pro Mol A. Die Glyoxylsäure kann als freie Säure oder in Form ihrer Alkalimetallsalze oder ihres Ammoniumsalzes eingesetzt werden.

Als einkondensierbare Verbindung C kommen Phenole wie Phenolsulfonsäuren, Sulfosalicylsäuren, Salicylsäure, Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Hydroxychinoline oder Bis(hydroxyphenyl)sulfone sowie Alkohole, insbesondere Kohlenhydrate wie Glucose oder Stärke, in Betracht. Saure Verbindungen können dabei in Form ihrer Alkalimetallsalze einkondensiert werden.

Als einkondensierbare Verbindung D können Carbonsäureamide, Sulfonsäureamide, Carbonsäureimide, substituierte Harnstoffe, Aminosäuren, Iminosäuren sowie Dialkylamine und Dialkanolamine verwendet werden. Beispiele hierfür sind Acetamid, Formamid, Benzoesäureamid, Amidosulfonsäure, Succinimid, Phenylharnstoff, Glycin, Alanin, Phenylglycin, Iminodiessigsäure, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Diethanolamin oder Diisopropanolamin. Saure Verbindungen können dabei in Form ihrer Alkalimetallsalze einkondensiert werden.

Die Verbindungen C und D werden in einer Menge von 0 bis 3 mol, vorzugsweise 0 bis 0,5 mol pro Mol A, einkondensiert.

Besonders bevorzugte Kondensationsprodukte setzen sich wie folgt zusammen:

- 1 mol Melamin und 5 bis 7 mol einer Mischung aus jeweils 15 bis 86 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-% Glyoxylsäure und Glutardialdehyd
- 1 mol Melamin oder Thioharnstoff und 2 bis 7 mol einer Mischung aus jeweils 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 25 bis 75 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal
- 1 mol Harnstoff oder Dicyandiamid und 0,5 bis 7 mol einer Mischung aus jeweils 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 25 bis 75 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal
- 1 mol einer Mischung aus 50 bis 95 mol-% Melamin und 5 bis 50 mol-% Dicyandiamid und 2 bis 12 mol einer Mischung aus jeweils 10 bis 90 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal
- 1 mol Harnstoff und 2 bis 7 mol Glyoxal

— 1 mol Melamin oder Harnstoff oder Dicyandiamid und 0,5 bis 7 mol Glutardialdehyd.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Verwendung kommenden Kondensationsprodukte werden durch Kondensation der Komponenten A bis D in den angegebenen Mengen in der Weise hergestellt, daß man alle benötigten Komponenten auf einmal zusammen gibt und zum Endprodukt reagieren läßt oder daß man einen Teil der Komponenten vorlegt, miteinander reagieren läßt, eventuell portionsweise danach die restlichen Komponenten zugibt und, gegebenenfalls stufenweise, zum Endprodukt reagieren läßt.

Die Kondensation erfolgt in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100° C, vorzugsweise 30 bis 90° C, und normalerweise bei einem pH-Wert von 1 bis 8. Die Kondensationsreaktion ist im angegebenen Temperaturbereich meist innerhalb von 10 bis 240 Minuten beendet. Man erhält so in der Regel klare wäßrige Harzlösungen, die mit Wasser verdünnbar sind.

Die erhaltenen Lösungen werden zweckmäßigerweise auf einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, eingestellt und können direkt zum Gerben der Leder bzw. Blößen eingesetzt werden. Man kann die Kondensationsprodukte aber auch nach üblichen Verfahren wie Abdestillieren des Wassers oder durch Sprühtrocknung in Pulverform erhalten. Die Kondensationsprodukte können, sofern sie saure Gruppen tragen, in ihre Alkalimetall- oder Ammoniumsalze überführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch neue wasserlösliche Kondensationsprodukte aus

- A) 1 mol Dicyandiamin, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen untereinander oder mit bis zu einem Anteil von 0,8 mol Melamin,
- B) 0,5 bis 12 mol, vorzugsweise 2 bis 7 mol der Komponente B,
- C) 0 bis 3 mol, vorzugsweise 0 bis 0,5 mol der Komponente C und
- D) 0 bis 3 mol, vorzugsweise 0 bis 0,5 mol der Komponente D,

welche eine Untergruppe der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Verwendung kommenden Kondensationsprodukte darstellen.

Das erfindungsgemäße Gerbeverfahren eignet sich in hervorragender Weise zum Alleingerben von Blößen in wäßriger Flotte. Hierbei geht man zweckmäßigerweise so vor, daß die gepickelten Blößen, beispielsweise Rindsblößen mit einer Spaltstärke von 1,5 bis 4 mm, bei einem pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 2,5 bis 4, und bei einer Temperatur von 15 bis 50° C, insbesondere 20 bis 30° C, während eines Zeitraumes von 5 bis 30 Stunden mit einer wäßrigen Lösung der Kondensationsprodukte behandelt werden. Die Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Kondensationsprodukt beträgt normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%. Die Flottenlänge, d. h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, beträgt üblicherweise 30 bis 200%, bezogen auf das Blößengewicht.

Nach erfolgter Behandlung wird das Leder üblicherweise auf einen pH-Wert von 4 bis 8 eingestellt, wozu man beispielsweise Natriumhydrogencarbonat verwendet, und gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

Das erfindungsgemäße Gerbeverfahren eignet sich ebenfalls in hervorragender Weise zum Nachgerben von Chromleder in wäßriger Flotte. Es wird in der Regel so durchgeführt, daß man die gepickelten Blößen, beispielsweise Rindsblößen mit Spaltstärken von 1,5 bis 4 mm, mit einem üblichen chromhaltigen Gerbstoff, beispielsweise Chrom(III)-Salzen wie Chrom(III)sulfat, in an sich bekannter Weise gerbt, die so erhaltenen vorgegerbten Häute ("Wetblues") entsäuert und bei einem pH-Wert von 4 bis 7, insbesondere 4 bis 6, und bei Temperaturen von 15 bis 50° C, insbesondere 30 bis 40° C, während eines Zeitraumes von 30 bis 480 Minuten mit einer wäßrigen Lösung der Kondensationsprodukte behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Kondensationsprodukt beträgt normalerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge beträgt üblicherweise 30 bis 200%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders.

Nach erfolgter Behandlung wird das Leder üblicherweise bei einem pH-Wert von 3 bis 5 fixiert, wozu man beispielsweise eine organische Säure wie Ameisensäure verwendet, und gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

Das erfindungsgemäße nachgegerbte Chromleder kann vor der Nachgerbung mit den wasserlöslichen Kondensationsprodukten zusätzlich mit anderen Gerbemitteln wie Polymergerbstoffen oder Syntanen behandelt worden sein. Auch können diese Kondensationsprodukte gleichzeitig mit derartigen zusätzlichen Gerbemitteln eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Leder haben eine hohe Schrumpfungstemperatur von über 100° C, was für die weitere Verarbeitung des Leders von großer Bedeutung ist. Die Leder weisen gute Echtheitseigenschaften wie vor allem hohe Lichtechtheiten auf und haben hohe Wärmeresistenzen. Auch tritt der Nachteil einer gelben bis braunen Eigenfarbe wie beispielsweise bei Verwendung von vegetabilen Nachgerbstoffen nicht mehr auf. Die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Kondensationsprodukten hergestellten Leder haben eine helle Farbe, bei Alleingerbung meist elfenbeinfarbig bis weiß. Bei Nachgerbung von Chromleder hellen sie die Eigenfarbe des Chromleders deutlich auf. Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Kondensationsprodukte ist ihre hohe Alleingerbwirkung.

Beispiele 1 bis 4

Kondensationsprodukte aus Melamin, Glyoxylsäure und Glutardialdehyd

Mischungen aus Melamin, 50-gew.-%iger Glyoxylsäurelösung und 50-gew.-%iger Natronlauge wurden 1 Stunde auf 60° C erwärmt. Nach Abkühlung der klaren Lösung auf 40° C wurde anschließend 50-gew.-%ige

wäßrige Glutardialdehydlösung zugegeben und 1 Stunde bei 40°C gehalten. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 1 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 1

	Melamin		Glyoxylsäure		Natronlauge		Glutardialdehyd	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Beispiel								
1	126	1	444	3	240	3	600	3
2	126	1	296	2	160	2	800	4
3	126	1	592	4	320	4	400	2
4	126	1	740	5	400	5	200	1

Beispiele 5 bis 7

Kondensationsprodukte aus Melamin, Glyoxylsäure und Glyoxal

Mischungen aus Melamin, 50-gew.-%iger Glyoxylsäurelösung, 50-gew.-%iger Natronlauge und 40-gew.-%iger wäßriger Glyoxallösung wurden 1 Stunde auf 60°C erwärmt. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 2 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 2

	Melamin		Glyoxylsäure		Natronlauge		Glyoxal	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Beispiel								
5	126	1	148	1	80	1	145	1
6	126	1	444	3	240	3	435	3
7	126	1	148	1	80	1	435	3

Beispiele 8 bis 10

Kondensationsprodukte aus Thioharnstoff, Glyoxylsäure und Glyoxal

Mischungen aus Thioharnstoff, 50-gew.-%iger Glyoxylsäurelösung, 50-gew.-%iger Natronlauge, 40-gew.-%iger wäßriger Glyoxallösung und Wasser wurden 1 Stunde auf 65°C erwärmt. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 3 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 3

	Thioharnstoff		Glyoxylsäure		Natronlauge		Glyoxal		Wasser
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]
Beispiel									
8	76	1	148	1	80	1	435	3	40
9	76	1	296	2	160	2	290	2	80
10	76	1	444	3	240	3	145	1	115

Beispiele 11 bis 16

Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Glyoxylsäure und Glyoxal

Mischungen aus Harnstoff, 50-gew.-%iger Glyoxylsäurelösung, 50-gew.-%iger Natronlauge und 40-gew.-%iger wäßriger Glyoxallösung wurden 1 Stunde auf 60°C erwärmt. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 4 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 4

	Harnstoff		Glyoxylsäure		Natronlauge		Glyoxal	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Beispiel								
11	60	1	148	1	80	1	435	3
12	60	1	296	2	160	2	290	2
13	60	1	444	3	240	3	145	1
14	60	1	148	1	80	1	290	2
15	60	1	74	0,5	40	0,5	145	1
16	60	1	74	0,5	40	0,5	73	0,5

Beispiele 17 bis 27

Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid, Glyoxylsäure und Glyoxal

Mischungen aus Dicyandiamid, 50-gew.-%iger Glyoxylsäurelösung, 50-gew.-%iger Natronlauge und Wasser wurden 4 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt, mit 40-gew.-%iger wäßriger Glyoxallösung versetzt und 1 Stunde bei 40°C gehalten. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 5 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 5

	Dicyandiamid		Glyoxylsäure		Natronlauge		Glyoxal		Wasser
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]
Beispiel									
17	84	1	296	2	160	2	290	2	150
18	84	1	148	1	80	1	290	2	140
19	84	1	444	3	240	3	435	3	170
20	84	1	444	3	240	3	290	2	170
21	84	1	444	3	240	3	145	1	170
22	84	1	592	4	320	4	290	2	175
23	84	1	592	4	320	4	145	1	175
24	84	1	296	2	160	2	580	4	145
25	84	1	296	2	160	2	435	3	155
26	84	1	74	0,5	40	0,5	145	1	135
27	84	1	74	0,5	40	0,5	73	0,5	135

Beispiele 28 bis 35

Kondensationsprodukte aus Melamin, Dicyandiamid, Glyoxylsäure und Glyoxal

Mischungen aus Melamin, Dicyandiamid, 50-gew.-%iger wäßriger Glyoxylsäure, 40-gew.-%iger wäßriger Glyoxallösung und Wasser wurden 1 Stunde auf 65°C erwärmt. Man erhielt klare, wasserverdünnbare Harzlösungen. Tabelle 6 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 6

	Melamin		Dicyandiamid		Glyoxylsäure		Glyoxal		Wasser
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]
Beispiel									
28	115	0,91	7,6	0,09	444	3	435	3	295
29	103	0,82	15,1	0,18	444	3	435	3	290
30	92	0,73	22,7	0,27	444	3	435	3	295
31	81	0,64	30,3	0,36	444	3	435	3	275
32	63	0,5	42	0,5	444	3	435	3	270
33	63	0,5	42	0,5	888	6	870	6	395
34	63	0,5	42	0,5	370	2,5	363	2,5	250
35	95	0,75	21	0,25	407	2,75	399	2,75	190

Beispiele 36

Kondensationsprodukt aus Harnstoff und Glyoxal

Eine Mischung aus 60 g (1 mol) Harnstoff und 580 g einer 40-gew.-%igen Glyoxallösung (entsprechend 4 mol Glyoxal) wurde 2 Stunden auf 45°C erwärmt. Man erhielt eine klare Harzlösung.

Beispiele 37 bis 42

Kondensationsprodukte aus Melamin und Glutardialdehyd

Mischungen aus Melamin, 50-gew.-%iger Glutardialdehydlösung und Wasser wurden 1,5 Stunden auf 60°C erwärmt. Nach Abfiltrieren einer geringen Menge eines farblosen Niederschlags erhielt man klare Harzlösungen. Tabelle 7 zeigt die Mengen und die Molverhältnisse der eingesetzten Verbindungen bzw. Lösungen.

Tabelle 7

	Melamin [g]	[mol]	Glutardialdehyd [g]	[mol]	Wasser [g]
Beispiel					
37	126	1	1000	5	125
38	126	1	1200	6	125
39	126	1	800	4	125
40	126	1	600	3	125
41	126	1	700	3,5	125
42	126	1	400	2	65

Beispiele 43

Kondensationsprodukt aus Harnstoff und Glutardialdehyd

Eine Mischung aus 60 g (1 mol) Harnstoff, 200 g einer 50-gew.-%igen wäßrigen Glutardialdehydlösung (entsprechend 1 mol Glutardialdehyd) und 60 g Wasser wurde 1 Stunde auf 60°C erwärmt. Man erhielt eine wasserklare, gelbliche Lösung.

Beispiel 44

Kondensationsprodukt aus Dicyandiamid und Glutardialdehyd

Eine Mischung aus 84 g (1 mol) Dicyandiamid, 200 g einer 50-gew.-%igen wäßrigen Glutardialdehydlösung (entsprechend 1 mol Glutardialdehyd) und 84 g Wasser wurde 1 Stunde auf 60°C erwärmt. Man erhielt eine wasserklare, gelbliche Lösung.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 45

Nachgerbung von Chromleder

Ein in üblicher Weise hergestelltes Rindwetblue der Falzstärke 1,8 mm wurde gespült, gewaschen und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumformiat auf einen pH-Wert von 4,5 entsäuert. Danach wurde das Leder bei einer Flottenlänge von 100% und einer Wassertemperatur von 40°C mit 8 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Beispiel 6, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 60 Minuten im Faß gewalkt. Anschließend wurde das Leder gespült, mit einem üblichen Lederfarbstoff gefärbt, mit einem üblichen Licker gefettet und mit Ameisensäure auf einem pH-Wert von 3,8 fixiert.

Nach üblicher Fertigstellung erhielt man ein gut gefülltes, weiches Leder mit enganliegenden, glatten Narben und wenig aufgehellter Färbung.

Das so hergestellte Leder eignet sich beispielsweise als Schuhoberleder.

Beispiel 46

Nachgerbung von mit Polymergerbstoffen behandeltem Chromleder

Ein in üblicher Weise hergestelltes Rindwetblue der Falzstärke 1,6 mm wurde gespült, gewaschen und anschließend auf einen pH-Wert von 4,5 entsäuert. Danach wurde das Leder bei einer Flottenlänge von 100% und

einer Wassertemperatur von 40°C mit 3 Gew.-% eines üblichen Polymergerbstoffes auf Acrylsäurebasis, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 40 Minuten im Faß gewalkt, anschließend in gleicher Flotte mit 6 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Beispiel 12 versetzt und weitere 60 Minuten bei der gleichen Temperatur gewalkt. Nach kurzem Spülen wurde das Leder mit 6 Gew.-% eines üblichen synthetischen Fettlickers, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, gefettet und mit Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,8 fixiert.

Das nach üblicher Fertigstellung erhaltene Leder wies neben guter Fülle und Festnarbigkeit einen hohen Weißgrad auf. Es zeigte eine sehr gute Lichtechtheit und hervorragende Wärmeresistenz.

Das so hergestellte Leder eignet sich beispielsweise als Schuhoberleder.

Beispiel 47

Alleingerbung von Rindsblößen

Gut entkalkte und gepickelte Rindsblöße mit einer Spaltstärke von 3 mm wurde bei einer Flottenlänge von 50% mit 25 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Beispiel 6, bezogen auf das Spaltgewicht der Blöße, in drei Portionen in jeweils zweistündigem Abstand versetzt und anschließend innerhalb von 16 Stunden bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 3,8 im Faß gewalkt. Danach wurde mit Natriumhydrogencarbonat ein pH-Wert von 7 eingestellt. Nach kurzem Spülen wurde das Leder wie üblich fertiggestellt.

Man erhielt ein weißes Leder mit einer Schrumpfungstemperatur von 82°C, das eine hohe Lichtechtheit und eine gute Wärmeresistenz aufwies.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Alleingerben von Blößen und zum Nachgerben von Chromleder, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus.

A) 1 mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

B) 0,5 bis 12 mol Glyoxylsäure oder eines aliphatischen Dialdehyds mit bis zu 6 C-Atomen oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

C) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und

D) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung

oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte verwendet.

2. Verfahren zum Alleingerben von Blößen und zum Nachgerben von Chromleder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu ein wasserlösliches Kondensationsprodukt verwendet, das aus Glyoxylsäure, Glyoxal oder Glutardialdehyd oder einer Mischung aus Glyoxylsäure und Glyoxal oder aus Glyoxylsäure und Glutardialdehyd als Komponente B aufgebaut ist.

3. Wasserlösliche Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 aus

A) 1 mol Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen untereinander oder mit bis zu einem Anteil von 0,8 mol Melamin,

B) 0,5 bis 12 mol der Komponente B,

C) 0 bis 3 mol der Komponente C und

D) 0 bis 3 mol der Komponente D.

4. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) 1 mol Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen untereinander oder mit bis zu einem Anteil von 0,8 mol Melamin mit

B) 0,5 bis 12 mol der Komponente B,

C) 0 bis 3 mol der Komponente C und

D) 0 bis 3 mol der Komponente D

bei 20 bis 100°C in wäßriger Lösung kondensiert.

— Leerseite —